⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

平2-129173

@Int. Cl. 5 ⋅

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)5月17日

C 07 D 249/12 A 01 N 43/653 47/38

N 89

8930-4H 6779-4H ×

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

❷発明の名称

トリアゾール系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有 害生物防除剤

②特 顧 昭63-284387

②出 願 昭63(1988)11月10日

@発明者 芳賀

隆. 弘

滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中

央研究所内

@発明者 土 岐

忠昭

滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中

央研究所内

@発明者 小

徹

滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中

央研究所内

勿出 願 人

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号

最終頁に続く

打 超 春

1. 発明の名称

トリアゾール系化合物、それらの製造方法 及びそれらを含有する有害生物防除剤

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 一般式(1)

$$\begin{array}{c|c}
R^{2} & N \\
N & N - X - N \\
S - R^{4}
\end{array}$$
... (1)

(式中、X はカルボニル基又はスルホニル基であ り、R¹ , R² 及びR² は互いに独立してアルキ ル基又はシクロアルキル基であり、R⁴ は

-Y-H < R* なく式中、Y はカルボニル基又はスルホ

ニル基であり、R°及びR°は互いに独立してアルキル基又は水素原子である)、 → Cll z→ R°基 (式中、R°は置換されてもよいピリジル基、置換されてもよいピラジル基、置換されてもよいピリダジル基又は置換されてもよいピリダジル基

であり、mは0又は1である)、 -CH: 〇 R*

基(R® はtertープチル基又はtertープトキシカルポニル基である)、炭素数4以上のアルキル基、3.6.9-トリオキサデカニル基、2ーメチルー1ープロペニル基又は-CH*COOR® 基(式中R® はアルキル基である)である。但し、Xがカルポニル基でかつR®が-CH*COOR® 基である場合を除く)で表わされるトリアゾール系化合物又はそれらの性。

2. 一般式(11)

(式中、 R° はアルキル基又はシクロアルキル基 であり、 R° は、 -Y-H $< R^3$ 基(式中、 Y はカルボ ニル基又はスルホニル基であり、 R° 及び R° は 互いに独立してアルキル基又は水素原子である)、

→ (CK±)= R'茲 (式中、 R' は置換されてもよい
ピリジル基、置換されてもよいピラジル基、置換
されてもよいピリグジル基又は置換されてもよい
ピリミジル基であり、 m は 0 又は 1 である)、

ープトキシカルポニル基である)、炭素数 4 以上のアルキル基、 3.6.9 - トリオキサデカニル基、 2 - メチルー 1 - プロペニル基又は-CII*COOR* 基 (式中R* はアルキル基である) である) で衷わされる化合物と一般式

(式中、 X はカルボニル基又はスルホニル基であ り、 R ¹ 及び R ² は互いに独立してアルキル基又 はシクロアルキル基である)。

で表わされる化合物とを反応させることを特徴と する。

一般式 (I·)

アルキル基又は水素原子である)、 → Cll z → R' 基(式中、R' は置換されてもよいピリジル基、 置換されてもよいピラジル基、置換されてもよい ピリダジル基又は置換されてもよいピリミジル基 であり、mは O 又は I である)、 - Cll z ◆ ○ R[®]

基(R* はtert-プチル基又はtert-プトキシカルボニル基である)、炭素数4以上のアルキル基、3.6.9-トリオキサデカニル基、2-メチルー1-プロベニル基又は-CII₂COOR* 基(式中R* はアルキル基である)である。但しXがカルボニル基でかつR*が-CII₂COOR*基である場合を除く)で表わされるトリアゾール系化合物又はそれらの塩を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なトリアゾール系化合物又はそれらの塩、それらの製造方法及びそれらを含有する 有容生物防除剤に関する。

(式中、X, R¹, R², R²及びR゚は前述の 通りである。但し、Xがカルボニル基でかつR゚ が-CR₂COOR゚基である場合を除く)で表わされる トリアゾール系化合物又はそれらの塩の製造方法。

3. 一般式([)

(式中、 X はカルボニル基又はスルホニル基であ り、 R¹, R²及び R²は互いに独立してアルキ ル基又はシクロアルキル基であり、 R²は、

-Y-H $< R^*$ = -Y

(従来の技術)

トリアゾール系化合物は例えば、特開昭51-51523 号公報、同52-122625 号公報、同62-70365 号公報、米国特許第4220790 号明細事、西独特許出願公開第3031191 号公報などに殺虫剤として有用であると開示されている。しかしながらそこには、次記一般式(I)で表わされる化合物は開示されていない。

(発明の開示)

本発明は、一般式 (1)

(式中、 X はカルボニル基又はスルホニル基であり、 R¹, R¹及び R² は互いに独立してアルキル基又はシクロアルキル基であり、 R⁴ は、

R*
-Y-N R*
C式中、Yはカルボニル基又はスルホニル基であり、R* 及びR* は互いに独立してア

ルキル基又は水素原子である)、 ← Cli z) R T 基 (式中、 R T は置換されてもよいピリジル基、置換されてもよいピラジル基、置換されてもよいピリックジル基又は置換されてもよいピリミジル基で

あり、mは0又は1である)、-CH2-〇〇 R* 基

(R* はtert-ブチル基又はtert-ブトキシカルボニル基である)、炭素数 4 以上のアルキル基、3.6.9-トリオキサデカニル基、2-メチル-1-ブロベニル基又は-Cll*COOR*基(式中R* はアルキル基である)である。但し、Xがカルボニル基でかつR*が-Cll*COOR*基である場合を除く)で扱わされるトリアゾール系化合物又はそれらの塩、それらの製造方法又はそれらを有効成分として含有する有害生物肪除剤である。

前記トリアゾール系化合物の塩は、前記一般式 (1) の化合物が酸性又は塩基性官能基を有する ので、それらと金属陽イオン、アンモニウム陽イ オン又は陰イオンとの塩であって、例えばそれら の金属塩、アンモニウム塩、酸付加塩などが挙げ

R*が表わす置換されてもよいピリジル基、置換されてもよいピラジル基、置換されてもよいピリミジル基又は置換されてもよいピリミジンル原子又はハロゲン原子又はハロゲン原子としては非素原子、塩素原子、沃素原子が挙げられる。それらのハロゲン原子としては非素原子、塩素ので換基の個数は、1又は2以上であり、置換基の個数が2以上の場合それらは同一であっても異なってもよい。

前記一般式(I)で表わされる化合物は、例えば次の方法によって製造することができる。

$$\begin{array}{c|c} R^{2} & & \\ & & \\ N & \\ S-R^{4} & \\ & & \\ \end{array}$$

(llal はハロゲン原子であり、R¹、R²、R²、R°及びXは前述の通りである)

上記反応は通常塩基及び溶媒、更に必要に応じ

られるが、これらは、常法により製造することが できる。

R・が衷わす炭素数4以上のアルキル基としては例えば、プチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基などが挙げられ、またそれらは直鎖又は核分れ脂肪質の構造器性のものも含む。

て適当な触媒の存在下で行なわれる。塩基としては、トリエチルアミン、ピリジンのような第3アミン類、溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類がそれぞれ挙げられ、また触媒としては4ージメチルアミノピリジン、1.8ージアザビシクロウンデセンなどが挙げられる。

反応温度は通常 0 ~ 1 0 0 ℃、好ましくは 6 0 ~ 8 0 ℃であり、反応時間は通常 0.5 ~ 2 4 時間、好ましくは 2 ~ 1 2 時間である。

上記一般式 (II) で表わされる化合物は例えば 次のような方法で製造することができる。

製造方法 (A):

製造方法 (B):

$$(\square) + \parallel a \parallel - \mathbb{R}^4 \longrightarrow (\square)$$

(式中、R³及びR⁴は前述の通りであり、Ilal はハロゲン原子である)

上記製造方法(A)において、製造される一般式(皿)で要わされる化合物は、ほとんど公知であるか、成は上記製造方法(A)のような公知の方法によって製造できるが、具体的には、例えば特開昭62-70365の33頁(製法2)の(a)に記載された方法成はそれに単じて製造できる。

上記製造方法(B)は、過常、塩基及び溶媒の存在下で行なわれ、塩基としては、ナトリウムのようなアルカリ金属:水素化カリウムのようなアルカリ金属水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カーリウム、ビリジンと、1.8-ジアザビシク溶料のようなアルカリ金属のデザビシク溶料が増加また。 1.8-ジアザビシカ、溶料のようなが増がられ、チルドランのような非カンのような非カンのようなポーテルといるようなオーサンのようなオーサンのようなオーサンのようなオーサンのようなオーサンのようなエーテル

m & の水と92.2g (1.15 モル)の水酸化ナトリウムの50%水溶液を加え、反応混合物が80 でに達するまでテトラヒドロフラン及びトリエチルアミンの蒸留を続けた。反応混合物を更に3時間遅流加熱後、室温まで冷却した。反応混合物を100m & の酢酸エチルで洗浄してから、酢酸エチル層を除去し、残留物に400gの氷と100m & の強塩酸水溶液を加えると白色の固体化はで、中 & の は を は 過し へ キサンで洗浄し 空気中で乾燥して 融点195~198 での白色固体の3-tertーブチルー5~メルカプト-1.2.4~1 H-トリアゾール74gを得た。

b) 2g(0.013 モル)の3-tert-ブチルー5-メルカプト-1.2.4-1 H-トリアゾールと15mlの酢酸エチルとからなる溶液に1.4g(0.013 モル)の N,N-ジメチルカルバモイルクロライドと1.3g(0.013 モル)のトリエチルアミンを加え、5時間還流加熱した。反応混合物を 室温まで冷却し、50mlの水で洗浄し、水層と 類;メチルアルコール、エチルアルコールのようなアルコール類;酢酸メチル、酢酸エチルのようなエステル類;などが挙げられる。反応温度は通常、0~150で好ましくは60~150でであり、反応時間は普通0.5~24時間好ましくは2~10時間である。

次に本発明化合物の具体的合成例の一例を記載 する。

合成例1

1 - ジメチルカルバモイル-3 - tert-プチル - 5 - ジメチルカルパモイルチオー1,2,4 - 1 H -トリアゾール (化合物 to 3) の合成

a) 50g(0.55 モル)のチオセミカルバジドと200m2のテトラヒドロフランとの懸調液を10でに冷却してから約30分かけて69.4g(0.57 モル)のトリメチルアセチルクロライドを加え、さらに58.3g(0.57 モル)のトリエチルアミンを加えた。混合物を室温で1時間攪拌してから1時間加熱還流し、150m2のテトラヒドロフランを蒸留により除去した。更に150

c) 2 g (0.0087モル) の3-tert-ブチルー5-ジメチルカルバモイルチオー 1.2.4-1 Hートリアゾールと 1 5 m & のテトラヒドロフランとからなる溶液に 1.1 g (0.0102モル) の N.N-ジメチルカルバモイルクロライド、 1.1 g (0.0108モル) のトリエチルアミン及び 0.1 g (0.0008モル) の4-ジメチルアミノピリジンを加え 2 時間 遠流加熱した。 反応混合物を室温まで冷却した。水原は捨てる前に 5 0 m & の酢酸エチルで抽出し、 5 0 m & の飽和食塩水で洗浄してから、無水硫酸ナト

特開平2-129173 (5)

リウム上で乾燥し、溶媒を波圧下で留去した。生 成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィによっ て複製し融点104-108℃の目的物(化合物 No. 3) {'H-NMR(CDC ℓ_2) δ : 1.39(s.98), 3.03 (m, 1211)) を白色結晶として 1.5 g 得た。 合成例 2

1 - ジメチルカルパモイル - 3 - tert - ブチル - 5 - ジメチルスルファモイルチオー1.2.4 -1 H-トリアゾール (化合物 M.4) の合成

a) 前記合成例1(a)と同様にして得られる3g (0.019 モル) の 3 - tert-プチルー 5 - メルカ プトー 1,2,4-1 H-トリアゾールと 1 5 m & の 酢酸エチルとからなる溶液に3g (0.0209モル) のジメチルスルファモイルクロライドと2g

(0.0197モル) のトリエチルアミンを加え10時 間還流加熱した。その後、前記合成例1回と同様 に処理し、融点193-195での3-tert-プ チルー5-ジメチルスルファモイルチオー1,2,4 - 1 H-トリアゾールを 3.8 g 得た。

b) lg (0.0043モル) の 3 - tert-プチルー

ル) の2-ピリジルメチルクロライド塩酸塩と

4.08 (0.04モル) のトリエチルアミンを加え て 4 時間還流加熱した。その後、前記合成例 1 (b) と同様にして後処理した後、シリカゲルカラムク ロマトグラフィーにより精製し、融点103-104 cの3 - tert - プチル - 5 - (2 - ピリジ ルメチルチオ) - 1.2.4-1 H-トリアゾールを 白色結晶として4.7g得た。

b) 1 g (0.004 モル) の 3 - tert - プチル -5 - (2 - ピリジルメチルチオ) - 1,2,4-1 H ートリアゾールと15mkのテトラヒドロフラン とからなる溶液に 0.6 g (0.0056モル) のジょチ ルカルバモイルクロライド、 1 g (0.0099モル) のトリエチルアミン及び 0.2 g (0.0016モル) の 4 - ジメチルアミノピリジンを加え、4時間還流 加熱した。前記合成例 I (c) と同様に後処理、精製 後 n。 1.5485の目的物 (化合物 Na. 5) (H-NMR(CDC & 2) 8: 1.03(s.9H), 3.10(s.6H), 4.56(s,2H), 7.0-7.3(m,1H), 7.5-7.8(m,2H), 8.5-8.66(n,1H)) を油状物質として1.4 g 得た。 次に本発明化合物の中間体について、前記一般

1H-トリアゾール(化合物ね5) の合成 a) 前記合成例1個と同様にして得られる3g (0.019 モル) の3-tert-プチルー5-メルカ プトー 1,2,4-1 H-トリアゾールと 3 0 m e の 酢酸エチルとからなる溶液に、3.3 g (0.0 2 モ

5 - ジメチルスルファモイルチオー1,2,4 - 1 H

ートリアゾールと15mkのテトラヒドロフラン とからなる溶液に 0.5 g (0.0046モル) のジメチ

ルカルバモイルクロライド、1g (0.0098モル)

のトリエチルアミン及び 0.2 g (0.0016モル) の

4-ジメチルアミノピリジンを加え、10時間加

熱還流した。その後、前記合成例1(のと同様に後

処理、精製を行ない融点128-129での目的

物 (化合物 Ma 4) ('R-NMR (CDC e 3) δ: 1.39

(s.9II), 3.06(m.12II)) を白色結晶として | g 得

1-ジメチルカルパモイルー3-tertープチル

- 5 - (2 - ピリジルメチルチオ) - 1,2,4-

合成例 3

式(『)で表わされるものはほとんど新規であり、 次の3種の互変異性体が存在すると考えられる。

その代表例を一般式 (Ⅱ')と患わして次の第 1 皮に掲載する。

特開平2-129173 (6)

	多一种	.p. 112 ~114 v	a.p. 185 ~190 ℃	m.p. 171 ~172 T	∎.p. 193 ~195 τ
8.5° (10°)	R4	CH; -(O)-(CH) CH;	, KD -0-000	-C-N CH3	-5-N CH ₃
₩ 22	R³	ーtertープチル	ーtertープチル	ルチアー1181-	-tert-ブチル
-	中間体	-	2 .	3	7

李 李 五	R3	æ	物型
S.	- ter t – ブチル		m.p. 103 ~104 t
9	- tert - 7' 7-1v	₹ ⊙ -	a.p. 134 ~136 ℃
-	ーtertープチル	CC-N CH, CH,	
&	- tert - プチル	-S-W (CH ₂ CH ₃	
6	าเลอ.८० ४.४ –	0 CH3 CH3	

中間体			
Z	H	X	松
2	-tert-7'7.1v	- (CH ₁) +CH ₂	a.p. 109 ~114 C
11	41.4.7.−11a1.−	-3.6.9 トリオキサテカニル	
12	ーtertープチル	₽0-{ <mark>\</mark> \) ~ 110-	-
13	-tert-ブチル	<u></u>	
14	-lert-7.7.1v	CHC-CH. CHC-CH.	
7		CIIS	_

物、性			
R*	-CH-C \ CH3	73-{O}-	(O) (O)
R³	- tert-ブチル -C	−lert−ブチル	- tert - 7' 7 1v
中間体	. 15	16	11

特開平2-129173 (プ)

前記一般式(II)の化合物には前述のとおり3種の互変異性体が存在するため、それを原料とする前述の製造方法によればその生成物には次の一般式で示される異性体が存在する可能性がある。

次に一般式 (I') と表示して本発明化合物の 代表例を第2表に掲載する。

$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		物	n, 1.5446	∎.p. 95 ~97 c	a.p. 104 ~108 ℃	m.p. 109 ~114 ℃
		R.	(H)-C-C-(H)-	-CB; -CD-C00-C-CB;	0 -C-N (CH ₃	-S-N CH ₃
-C-H CBC-H CBC-H CBC-H CBC-H CBC-H CB.		R³	-tert-ブチル	-tertーブチル	- tert-77.F.v.	ーtertープチル
(中央) 3 2 2 1 3 3 3 3 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	K				0 -c.⊮⟨cn,	-C-N (CH;
	R	化合物	. 7	1	ı	7

物本	n. 1.5485	n, e 1.5446	m.p. 64~68℃	n. 1.4960	n.* 1.5305
R*		, co.	CH2 CH3 —	() *#	- (CH.) ¢CH.
£ &	-tert-7'+1	- tert - 7 F IV	4907066-	-tert-7.71	-tert-7'7-1/ . (CH.) •CH.
-X-H < B1	-C-N (CH,	-c-x <ch3< td=""><td>0 -с-и<си,</td><td>- C-H \ CH3</td><td>CH3 -C-M (CH3</td></ch3<>	0 -с-и<си,	- C-H \ CH3	CH3 -C-M (CH3
化合物	5	9	7	œ	6

为件	n. 1.5262	a.p. 94 ~98℃	n.* 1.5578	n 1.5037	a.p. 86 ~88℃
. A.	- tertープチル -3,6,9. トリオキサデカニ ル	**************************************		-CH2-C-CH3	-CH-C \ CH ₃
R3	- tertープチル	- tert-7'+1v	-tert-ブチル	- tertーブチル	- tert-ブチル
-X-H < R2	0 -C-N <ch3< th=""><th>0 -C-N⟨CH₃ -CH₃</th><th>0 -C. N ⟨CH₃ -C. N ⟨CH₃</th><th>-c-n<cm< th=""><th>-C-H<ch3< th=""></ch3<></th></cm<></th></ch3<>	0 -C-N⟨CH₃ -CH₃	0 -C. N ⟨CH₃ -C. N ⟨CH₃	-c-n <cm< th=""><th>-C-H<ch3< th=""></ch3<></th></cm<>	-C-H <ch3< th=""></ch3<>
化合物	10		13	£1.	14

特閒平2-129173(8)

	·				
多本	m.p. 98∼ 100℃	n, 1.567	n. 1.4933	m.p. 143~ 144°C	∎.p. 148~ 154℃
R	13-{O}-	, (0),	- CH2COOC2H3	- CA (CB)	-5. N (CH ₃
R³	−tert−ブチル	- tert – プチル	ーtertープチル	- tert - 7 + 1 - CN CB1	- tertープチル
-X-N <r'< th=""><th>0 -с-и<си,</th><th>0 -С-и<си,</th><th>-S-N (CH₃</th><th>-S-N (CH₃</th><th>-S-N CH3</th></r'<>	0 -с-и<си,	0 -С-и<си,	-S-N (CH ₃	-S-N (CH ₃	-S-N CH3
化合物	15	· 16	11.	88	87

勒	.p. 62~76 c	n, 1.5361			·
R.	(ON 180-	,CB,	0 C++CH+CH+ CH+CH+	-C-H (CH,	0 CH ₂ CH ₃ -C-N CH ₂ CH ₃
R³	ルチアー1181ー	ーtertーブチル	-tert-7'+11	ーtertープチル	- ler1-7.7.1v
-X-H < R2	-S-K CH ₃	-\$-N\CH3	°C-1√CH3	CH2CH3 -C-N CH2CH3	CH1CH1 -C-N CH1CH1
化合物	8	12	22	ឌ	24

也和					n 1.5364
R.	-C-N CH2CH3	-C-N (CH3	73-05		シクロプロピンレ -CM₂ -CM₂ -CM₂ CM₃ CM₂
R.	-tertーブチル	- tertープチル	- tertープチル	- tertープチル	シクロプロピル
-X-H (B'	-S-H CH3	-8-N CH,	-C-N (CH.	. c. k ⟨cH,	-5-N (CH ₃
化合物	, KI	8	.2.	88	Ø

物柱	a.p. 122~124 T	n. 1.5592	m.p. 187∼190 v	a.p. 79 ~ 80 ℃	n 1.5506
æ.	- tert-7'7-10 -CH ₂ -C-CH ₃	(3) (3) (3) (3) (3) (3)	-CH; -(C) - C00-C-CH; CH;	(O <mark>M</mark> -1+1)-	, ca,
R³	−tert−ブチル	ง∂ a7°a ะ̂≀ _เ	- ler 1 – 7' 7 12.	(O) -'CH°-CH°-CH°-CH°-CH°-CH°-CH°-CH°-CH°-CH°-	ישםים ביאו -מאי
-X-N < B'	-\$-N\CH3	.c.n (ch.	-S.N (CH ₃	0 -C-M <ch3 CH3</ch3 	-C-N (CH3
化合物	30	31	32	æ	34

化合物	-X-N $\langle R^1 \rangle$	R3	R4	43
8	0 CH3 -C-N CH3	กายายะท เลเ	(¹ 0)	ns 1.5264
88	C-N CH3	- teri - 7 7 Ju - (CH3) , 4CH3	- (CH3) - 4CH3	n, 1.5281

ガ、ボールワーム、タバコバッドワーム、マイマ イガ、コロラドハムシ、ウリハムシ、ボールウィ ーピル、アプラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、 カイガラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、ア ザミウマ類、バッタ類、ハナバエ類、コガネムシ 類、タマナヤガ、カブラヤガ、タマネギバエ、ア リ類などのような農業客虫類、イエダニ、ゴキブ り類、イエバエ、アカイエカのような衛生害虫類、 バクガ、アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、ゴ ミムシダマシ類などのような貯穀客虫類、イガ、、 ヒメカツオプシムシ、シロアリ類などのような衣 類、家屋害虫類、その他家畜などに寄生するノミ 類、シラミ類、ハエ類などに対しても有効であり、 更にはネコブセンチュウ類、シストセンチュウ類、 ネグサレセンチュウ類、イネシンガレセンチュウ、 イチゴメセンチュウ、マツノザイセンチュウなど のような植物寄生性線虫類に対しても有効である。 また、土壌害虫類に対しても有効である。ここに 言う土壌害虫としては、ナメクジ、マイマイのよ うな腹足類、ダンゴムシ、ワラジムシなどのよう

前記第2 裏中で一般式(I')と表示され、球は前記合成例 1~3 で命名された目的化合物の構造は、それぞれそれら化合物にとって正しいものと考えられるが、それら化合物には、それぞれ対応する次記一般式(I'):

(R'、R*、R*及びR*は前述の通りである) で表わされる異性体化合物が混入している可能性 がある。

本発明化合物は、有事生物に対して防除効果を示し、例えば、殺虫、殺ダニ、殺線虫、殺土塩害虫利及び殺菌剤の有効成分として優れた活性を示す。例えば、ナミハダニ、ニセナミハダニ、ミカンハダニ、ネダニなどのような植物寄生性グニ類、コナガ、ョウトムシ、ハスモンョトウ、コドリン

本発明化合物は前配有容生物中、ナミハグニ、 ニセナミハダニ、ミカンハダニ、うどんこ痢及び べと病に対して特に優れた助除効果を示す。

本発明化合物を有害生物肪除剤の有効成分として使用するに際しては、従来の農薬の製剤の場合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、粉剤、粒剤、水

持開平2-129173 (10)

和剤、液剤、エアゾール剤、ベースト剤、懸濁剤などの種々の形態に製剤することができる。これらの配合剤合は通常有効成分 0.5~90重量部で農薬補助剤 10~99.5重量部である。これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。

ロビルホスホロアミデート、 0.0-ジメチル〇-4 -ニトローm-トリルホスホロチオエート、O ーエチル0-4-ニトロフェニルホスホノチオエ ート、 0.0-ジェチルロー 2 - イソプロピルー 6 ーメチルピリミジンー4ーイルホスホロチオエー ト、 0.0-ジメチルロー(3.5.6-トリクロロー2 - ピリジル)ホスホロチオエート、 -0,S-ジメチ ルアセチルホスホロアミドチオエート、〇‐(2,4 -ジクロロフェニル) O-エチルS-プロピルホ スポロジチオエートのような有機リン酸エステル **系化合物:1-ナフチルメチルカーパーメート、** 2 -イソプロポキシフェニルメチルカーパーメー ト、 2 - メチル - 2 - (メチルチオ)プロピオン アルデヒドローメチルカルバモイルオキシム、2.3 -ジヒドロー2.2 -ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカーパーメート、ジメチルN,N′ー(チ オピス〔(メチルイミノ) カルポニルオキシ)) ピスエタンイミドチオエート、S-メチルN-(メチルカルバモイルオキシ) チオアセトイミデ ート、 N.Nージメチルー 2 ーメチルカルパモイル

のエーテル類、ケロシン、灯油などの脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキサン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、チルホルムアミドなどの酸アミド類、酢酸エチルエステル、脂肪酸のグリセリンエステルなどのニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキンドなどの含硫化合物類などが挙げられる。

また、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剂、 殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘 引剤、除草剤、植物生長調整剤などと混用、併用 することができ、この場合に一層優れた効果を示 すこともある。

例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤としてはO- (4-プロモー2-クロロフェニル)
O-エチルS-プロピルホスホロチオエート、2.2
-ジクロロビニルジメチルホスフェート、エチル
3-メチルー4- (メチルチオ) フェニルイソア

オキシイミノー2-(メチルチオ)アセトアミド、 2-(エチルチオメチル)フェニルメチルカーパ メート、2-ジメチルアミノー5.6 -ジメチルピ リミジンー4ーイルジメチルカーパメート、 5.5′ - 2 - ジメチルアミノトリメチレンピス (チオカ ーパメート) のようなカーバメート系化合物; 2.2.2 - トリクロロー1.1 - ピス (4 - クロロフ ェルニル) エタノール、4-クロロフェニルー 2.4.5 -トリクロロフェニルスルホンのような有 微塩素系化合物;トリシクロヘキシルチンヒドロ キシドのような有機金属系化合物: (RS) -α-シアノー3-フェノキシベンジル(RS)-2-(4 - クロロフェニル) - 3 - メチルプチレート、3 -フェノキシベンジル (1RS) - シス,トランス -3- (2.2 -ジクロロピニル) -2.2 -ジェチル シクロプロパンカルボキシレート、 (RS) -α-シアノー 3 - フェノキシベンジル (1RS) - シス. トランス -3 -(2,2 -ジクロロビニル) -2,2- ジメチルシクロプロパンカルポキシレート、 (S) -α-シアノ-3-フェノキシベンジル

(IR) -シス-3- (2.2 -ジプロモビニル) -2.2 -ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、 (RS) -α-シアノー3-フェノキシベンジル (1RS) - シス. トランス - 3 - (2 - クロロー 3.3.3 -トリフルオロプロペニル) -2.2 -ジメ チルシクロプロパンカルポキシレート、4-メチ ルー2,3,5,6 ーテトラフルオロベンジルー3ー (2-クロロー3.3.3 ートリフルオロー1ープロ ベン-1-イル) -2.2 -ジメチルシクロプロパ ンカルボン酸のようなピレスロイド系化合物;1 -(4-クロロフェニル) - 3 - (2.6-ジフルオロベンゾイル) ウレア、1-(3.5 ージクロロ - 4 - (3 - クロロー 5 - トリフルオロメチルー 2 - ピリジルオキシ) フェニル) - 3 - (2.6 -ジフルオロベンゾイル) ウレア、1- (3.5 -ジ クロロー2.4 ージフルオロフェニル) ー 3 ー (2,6 ージフルオロベンゾイル)ウレアのようなベンゾ イルウレア系化合物;2-tart-プチルイミノ-3 - イソプロピルー 5 - フェニルー3,4,5,6 ーテ トラヒドロー2H-1.3.5 -チアジアジン-4-

オン、トランスー(4 - クロロフェニル) - Nーシクルヘキシルー 4 - メチルー 2 - オキソチアゾリジノンー 3 - カルボキサミド、N - メチルピス(2.4 - キシリルイミノメチル) アミンのような化合物:イソプロピル(2E,4E) - 1 1 - メトキシー3.7.11 - トリメチルー2.4 - ドデカジエノエートのような幼若ホルモン様化合物;また、その他の化合物として、ジニトロ系化合物、有機などのの化合物として、ジニトロ系化合物、有機などが挙げられる。更に、B T 刑、昆虫病原ウイルス 別などのような微生物農薬などと、混用、併用することもできる。

例えば、殺国刑としては、S - ベンジル 0.0
- ジイソプロピルホスホロチオエート、O - エチルS,S - ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物: 4.5,6,7-テトラクロロフタリド、テトラクロロイソフタロニトリルのような有機塩素系化合物;マンガニーズエチレンピス(ジチオカーパメート)の重合物、ジンクエチレ

ンピス(ジチオカーバメート)の重合物、ジンク とマンネブの錯化合物、ジジンクピス(ジメチル ジチオカーバメート) エチレンピス (ジチオカー バメート) 、ジンクアロピレンピス (ジチオカー パメート) の重合物のようなジチオカーパメート 系化合物: 3a,4.7.7a ーテトラヒドローNー (ト リクロロメタンスルフェニル) フタルイミド、 3a,4,7.7a ーテトラヒドローN- (1.1.2.2 ーテ トラクロロエタンスルフェニル) フタルイミド、 N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイ ミドのようなN-ハロゲノチオアルキル系化合物: 3 - (3.5 -ジクロロフェニル) - N - イソプロ ピルー2.4 ージオキソイミダゾリジンー1ーカル ポキサミド、(RS) - 3 - (3.5 -ジクロロフェニ ・ル)-5-メチル-5-ピニル-1.3 -オキサゾ リジン-2.4 -ジオン、N- (3.5 -ジクロロフ ェニル) -1,2 -ジメチルシクロプロパン-1,2 ージカルポキシミドのようなジカルポキシミド系 化合物:メチル1-(プチルカルバモイル)ベン ズイミダゾールー2ーイルカーパメート、ジメチ

ル 4.4′- (ローフェニレン) ピス (3ーチオア ロファネート)のようなベンズイミダゾール系化 合物:1-(4-クロロフェノキシ)-3.3 -ジ メチルー1-(1H-1.2.4 -トリアゾールー1 ーイル) プタノン、1-(ピフェニイル-4-イ ルオキシ) -3.3 -ジメチル-1- (1 H-1,2,4 ートリアゾールー1ーイル) ブタンー2ーオール、 1 - (N - (4 - クロロー 2 - トリフルオロメチ ルフェニル) - 2 - プロポキシアセトイミドイル) イミダゾール、1-(2-(2.4 -ジクロロフェ ニル) - 4 - エチルー1,3 - ジオキソランー2 -イルメチル】-1 II-1,2,4 ートリアゾール、1 - 〔2-(2.4 -ジクロロフェニル)-4-プロ ピルー1.3 -ジオキソラン-2-イルメチル) -1 H-1.2.4 -トリアゾール、1 - (2 - (2.4 ージクロロフェニル) ペンチル) - 1 H - 1,2,4 - トリアゾールのようなアゾール系化合物 : 2.4 ′ ジクロローαー(ピリミジンー5ーイル)ベンズ ヒドリルアルコール、(±) - 2.4′ージフルオ ローαー(IH-1.2.4 ートリアゾールーI-ィ

本発明の有害生物防除剤は種々の有害昆虫類、 有害ダニ類、有害線虫類、有害土壌害虫類などの 防除に有効であり、施用は一般に1~20.000ppm 望ましくは20~2.000ppmの有効成分違度で行な う。これらの有効成分違度は、製剤の形態及び施

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、800ppm に調整した。

カップ(直径 7 8、高さ4 0 1)植えの4~5 葉 期ナスから第 3 或は第 4 変位の葉一枚だけを残し、 葉柄部に粘着剤(フジタングル)を強り、そのナス葉にモモアカアブラムシ成虫を2 5 取出した。 2 日間産幼虫させた後、成虫を除去し、ナススを間で、前記所定濃度に調整した変液に約 1 0 放送 1 0 を 1 6 は 9 0 %以上の死虫率を示した。 なお、ナス変からの離脱虫も死亡とみなした。

試験例2 モモアカアプラムシ浸透移行性試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、所定濃度に調整した。

カップ (直径 7 cm、高さ 4 cm) 植えの 4 ~ 5 葉 期ナスから第 3 或は第 4 葉位の葉一枚だけを残し、 用する方法、目的、時期、場所及び審虫の発生状況等によって適当に変更できる。例えば、水生有事虫の場合、前記湿度範囲の薬液を発生場所に股布しても防除できることから、水中での有効成分湿度範囲は前記以下である。単位面積あたりの施用量は10a当り、有効成分化合物として約0.1~5.000g、好ましくは10~1,000gが使用される。しかし、特別の場合には、これらの範囲を逸脱することも可能である。

本発明化合物を含有する種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行われている施用方法すなわち、股布(例えば股布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、股粒、水面施用等)、土塩施用(混入、液注等)、慢温等餌法などにより(塗布、粉衣、被覆等)、浸酒等餌法などにより行うことができる。またいわゆる超高濃度少量股布方(ultralow volume)により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

試験例1 モモアカアブラムシ殺虫試験

葉柄部に粘着剤(フジタングル)を塗った。800 ppm の薬液10 m2を土壌液注し、26 での照明付恒温室内に放置した。処理2日後にモモアカアブラムシ幼虫を10頭放虫し、放虫5日後に生死を判定し前記試験例1の場合と同様にして死虫率を求めた。なお、ナス薬からの離脱虫も死亡とみなした

その結果、化合物 M 3 ~ 6 は、1 0 0 % の死虫 率を示した。

試験例3 ヒメトピウンカ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、800ppm に調整した薬液に、イネ切荷を10秒間浸润し、風乾した後脱脂綿で根部を包んで試験管に入れた。次いで、この中へヒメトビウンカの幼虫10頭を放ち、管口をガーゼでふたをした。5日後に虫の生死を判定し、試験例1の場合と同様にして死虫率を求めた。その結果、化合物2~6、8、10及び12~16は100%の死虫率を示した。

次に、本発明の化合物の農園芸用穀園剤として

特開平2-129173 (13)

の試験例を記載する。

試験例における評価は、下記の基準に従った。 評価基準

防除効果は、調査時の低試植物の発病程度を肉 眼観察し、防除指数を下記の5段階で求めた。

(防除指数) (

(発病程度)

5 : 病斑が全く認められない

4: 病斑面積、病斑数または病斑長が、

無処理区の10%未満

3 : 病斑面積、病斑数または病斑長が、

無処理区の40%未満

2: 病斑面積、病斑数または病斑長が、

無処理区の70%未満

1: 病斑面積、病斑数または病斑長が、

無処理区の70%以上

試験例4 キュウリ炭そ痢予防効果試験

直径7.5 cm のポリ鉢でキュウリ (品種:四葉)

□を栽培し、2 葉期に達した時に、化合物 № 1 を
5 0 0 ppm に調整した薬液 1 0 m 2 をスプレーガ
ンを用いて散布した。2 2 ~ 2 4 ℃ の恒温室内に

ふりかけ接種した。接種10日後に第2葉の病斑 面積を調査し、前記評価基準に従って防除指数を 求めたところ、化合物 No. 5 及び 6 は防除指数 4 を 示した。

製剂例1

(イ) 化合物 № 3

2 0 重量部

(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド

3 2 重量部

(ハ) キシレン 4 0 重量部(ニ) ポリオキシエチレンアルキルフェニル

5 444 C. C. C. C. C. C.

エーテル

8 香春部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。 製剤例 2

(イ) 化合物 № 5

5 重量部

(ロ) ベントナイト

4 5 重量部

(ハ) カオリン

5.0 重量部

以上のものを少量の水と共に混錬、粒状に押し 出し成型し、乾燥して粒剤とする。

製鋼例 3

(イ) 化合物 Na 6

3 0 重量部

1 昼夜保った後、炭そ病菌の胞子懸濁液を収穫接種した。接種7日後に第1葉の病斑面積を調査し、前記評価基準に従って防除指数を求めたところ、防除指数5を示した。

試験例5 キュウリベと病予防効果試験

直径 7.5 cm のポリ鉢でキュウリ(品種:四葉)を栽培し、2 葉期に達した時に、各供試化合物を500ppm の遠度に調整した薬被10 m 2 をスプレーガンを用いて散布した。22~24 での恒温室内に1 昼夜保った後、べと病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種6日後に第1 葉の病斑而積を調査し、前記評価基準に従って防除指数を求めたところ、化合物 M 6 及び10 は防除指数 4 を示した。

試験例6 エンバク冠さび病予防効果試験・

直径 7.5 cm のポリ鉢でエンバク(品種:前進)を栽培し、2 葉期に遠した時に、各供試化合物を500ppm の湿度に調整した薬液10 m 2 をスプレーガンを用いて散布した。22~24 での恒温室内に1 昼夜保った後、疑さび羽菌の分生胞子を

(ロ) 微粉シリカ

3 5 111 11 部

(ハ) 微粉クレー

2 5 重量部

(二)ナフタレンスルホン酸ソーダ

ホルマリン協合物

2 亚量部

(ホ)ジアルキルスルホサクシネート3重量部

(へ) ポリオキシエチレンアルキルアリール

(aryl)エーテルサルフェート 5 重量部 以上のものを均一に粉砕、混和して水和剤とす。

製剤例 4

(イ) 化合物ル 8

1 重量部

(ロ) タルク

99重量部

以上のものを均一に混和し、粒剤とする。

製剂例 5

(イ) 化合物 14 4

50加亚部

(ロ) メチルセロソルプ

3 0 111 111 111

(ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニル

エーテル

2 0 亚分部

以上のものを均一に混和、溶解して液剤とする。

特開平2-129173 (14)

第1頁の続き ⑤Int.Cl.5 C 07 D 401/12 403/12				識別記 号			庁内整理番号 6742-4C 6742-4C	
@発	明	者	今	井		修	滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 央研究所内	石原産業株式会社中
@発	明	者	森	Œ	雅·	之	滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 央研究所内	石原産業株式会社中
@発。	明	者	松	本	雅	光	滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 央研究所内	石原産業株式会社中

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-129173

(43)Date of publication of application: 17.05.1990

(51)Int.CI.

CO7D249/12 AO1N 43/653 AO1N 47/38 CO7D401/12 CO7D403/12

(21)Application number : 63-284387

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing:

10.11.1988 (72)Inventor: HAGA TAKAHIRO

TOKI TADAAKI KOYANAGI TORU IMAI OSAMU

MORITA MASAYUKI

MATSUMOTO MASAMITSU

(54) TRIAZOLE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND HARMFUL LIFE CONTROLLING AGENT CONTAINING THE SAME

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I {X is carbonyl or sulfonyl; R1 to R3 are alkyl or cycloalkyl; R4 is group of formula IV (Y=X; R5 and R6 are alkyl or H), formula V [R7 is (substituted) pyrazyl, (substituted) pyrimidyl, etc.; m is 0 or 1], formula VI (R8 is tert-butyl or butoxycarbonyl), etc.; excluding the case that X is carbonyl and R4 is group of formula VII (R9 is alkyl)} or its salt.

EXAMPLE: 1-Dimethylcatbamoyl-3-tert-butyl-5-

dimethylcarbamoylthio-1,2,4-1H- triazole.

USE: An active component of a harmful life controlling agent. It exhibits excellent activity as an active component of insecticidal, miticidal, nematocidal and soil vermin exterminating agent and fungicide.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II with a compound of formula III (Hal is halogen n) in the presence of a solvent and a base and, as necessary, a catalyst such as 4-dimethylaminopyridine.

EGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office